

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10143836 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

**G11B 5/66**  
**C10M105/74**  
**C10M107/38**  
**G11B 5/72**  
**G11B 5/84**  
**// C10N 40:18**

(21) Application number: **08292590**

(22) Date of filing: **05 . 11 . 96**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(72) Inventor: **MATSUO TAKESHI**  
**SAWADA KAZUHIKO**

(54) **MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a magnetic recording medium having superior CSS (contact.start.stop-test) performance under conditions of high temp. and humidity as well as under conditions in ordinary use while maintaining high strength of the protective film.

SOLUTION: At least a ferromagnetic metallic thin film, a protective film and a lubricative layer are successively

formed on a nonmagnetic substrate to obtain the objective magnetic recording medium. The protective film is a nitrogen-contg. carbon film, the concn. of nitrogen in the protective film varies in the thickness direction of the film and the concn. of nitrogen in a layer on the surface side is higher than that in a layer on the substrate side. The lubricative layer contains a perfluoro-polyether lubricant and a polyphenoxy-cyclotriphosphazene lubricant in a weight ratio of 1:(0.01-1.0).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-143836

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 1 1 B 5/66		G 1 1 B 5/66
C 1 0 M 105/74		C 1 0 M 105/74
107/38		107/38
G 1 1 B 5/72		G 1 1 B 5/72
5/84		5/84
		B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-292590

(22) 出願日 平成8年(1996)11月5日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 松尾 武士

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 澤田 和彦

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 保護膜の強度を高く維持した上で、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても優れた C S S 耐久性を示す磁気記録媒体の提供。

【解決手段】 非磁性基板上に少なくとも強磁性金属薄膜、保護膜、潤滑層が順次に形成されてなる磁性記録媒体において、保護膜は、窒素を含有するカーボン膜であって、該保護膜中の窒素濃度が保護膜の厚さ方向に異なり、基板側の層の窒素濃度よりも表面側の層の窒素濃度が高く、かつ、該潤滑層は、パーフルオロポリエーテル潤滑剤、及びこれに対して、重量比 0.01～1.0 のポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

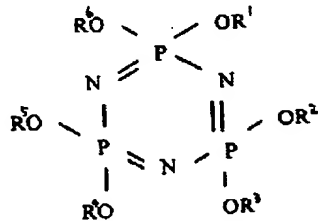
【請求項1】 非磁性基板上に少なくとも強磁性金属薄膜、保護膜、潤滑層が順次に形成されてなる磁性記録媒体において、該保護膜は、窒素を含有するカーボン膜であって、該保護膜中の窒素濃度が保護膜の厚さ方向に異なり、基板側の層の窒素濃度よりも表面側の層の窒素濃度が高く、かつ、該潤滑層は、パーフルオロポリエーテル潤滑剤、及びこれに対して、重量比0.01～1.0のポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 保護膜の表面側の層の窒素濃度が4～30原子%であり、基板側の層の窒素濃度が0～4原子%であることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 保護膜の表面側の層の酸素濃度が7原子%以下であることを特徴とする請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 ポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤が、下記一般式で表されることを特徴とする請求項1～3に記載の磁気記録媒体。

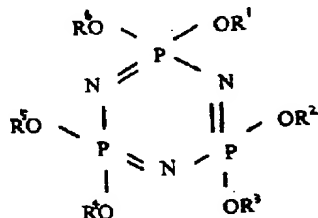
## 【化1】



(式中、OR<sup>1</sup>～OR<sup>6</sup>は各々独立に、フッ化フェノキシ基、パーフルオロアルキルフェノキシ基、もしくはパーフルオロポリアルキルエーテルフェノキシ基を示す。)

【請求項5】 ポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤が、下記一般式で表されることを特徴とする請求項4に記載の磁気記録媒体。

## 【化2】



(式中、OR<sup>1</sup>～OR<sup>6</sup>は各々独立に、フッ化フェノキシ基あるいはパーフルオロアルキルフェノキシ基を表し、フッ化フェノキシ基10～50モル%に対し、パーフルオロアルキルフェノキシ基90～10モル%の範囲から選ばれる。)

【請求項6】 潤滑層形成後に、40～200℃において加熱することを特徴とする請求項1～5のいずれかに磁気記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磁気記録媒体に係わり、特に、通常の使用条件のみならず、高温高湿度条件下においても優れた耐久性を示す薄膜磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 情報産業等で利用される高記録密度の磁気記録媒体の代表的な例である薄膜型磁気記録媒体は、通常、磁性金属またはその合金をメッキ、蒸着またはスパッタリング法等によって非磁性基板上に披着して製造される。実際の使用時においては磁気ヘッドと磁気記録媒体とが高速で接触摺動するので、摩耗損傷を受けたり、磁気特性の劣化を起こしたりする。

【0003】 このような減少を緩和する方法として、磁性層上に保護膜や潤滑層を設けることによって接触摺動の際の静/動摩擦を極力低減させ、耐摩耗性を向上させることが提案されている。

【0004】 従来、保護膜としては、カーボン膜、水素化カーボン膜等の炭素質膜、酸化物膜、窒化物膜及びホウ化物膜等が利用されている。潤滑層としては、一般的には、例えば液体潤滑剤であるパーフルオロポリエーテル化合物が磁気ディスク表面に塗布され用いられている。また、特表平6-504643号には、シクロフオスファゼン潤滑剤、特開平8-83423号にはパーフルオロエーテル油及びシクロフオスファゼン潤滑剤を含有する潤滑剤を使用した磁気記録媒体が記載されているが、いずれも低浮上量ヘッドに対する耐久性の改良においては十分ではなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 磁気記録媒体の実使用時において、ディスク媒体は停止状態から急速に回転加速され、これに伴い、浮上ヘッドスライダに浮力が与えられてヘッドは浮上する。使用後に電源が切断されると、ディスク媒体を回転させているモータが停止し、ヘッドと媒体とが物理的に接触を起こす。このような動作を繰り返し起こさせて耐久性を調べる試験をコンタクト・スタート・ストップテスト（以下「CSSテスト」と略す。）と呼ぶ。このCSSテストにおいて、従来の磁気記録媒体では、CSSの回数を重ねるにつれて摩擦係数が増加し、摩耗により媒体の表面に損傷を与えたり、なんらかの原因でヘッドスライダに浮力が働かず、高速回転中でも摺動し、ヘッド及び媒体が破壊するヘッドクラッシュという現象を生ずるという問題がある。

【0006】 また、最近では、高温高湿状態でCSSテストを行い、その特性を評価することが行われている。一般に、高温高湿状態のCSSは、通常室温、常湿環境でのCSSよりもヘッドや媒体に対する負荷が大きく、例えば、ヘッドがディスク媒体にはりつく、いわゆる吸着状態が発生したり、摩耗の発生が通常環境より

早いCSS回数で生じたりする。高温多湿環境での摩擦を抑えるために潤滑膜を厚くすることが考えられるが、この場合には、ヘッドとディスク媒体との間にメニスカスが形成され、吸着が発生しやすくなるという不具合がある。

【0007】本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても、摩擦係数の大幅な増加を防ぎ、使用環境にかかわらず長年月の使用に耐える磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者が鋭意検討した結果、特定の保護膜と特定の潤滑剤を用いることにより、上述の目的を達成しうることを見だし本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、非磁性基板上に強磁性金属薄膜が形成されると共に、該強磁性金属薄膜上に保護膜が形成されてなる磁性記録媒体において、該保護膜は、窒素を含有するカーボン膜であり、かつ、該保護膜中の窒素濃度が保護膜の厚さ方向に異なり、基板側の層の窒素濃度よりも表面側の層の窒素濃度が高いことを特徴とし、かつ該潤滑層においてパーフルオロポリエーテル潤滑剤に加えて、重量比0.01から1.0の間の比率でポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤が含まれる事の特徴とする磁気記録媒体に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】まず、本発明の第一の特徴である保護膜について説明する。現在、保護膜として一般に使用されるのは、純粋なカーボン膜または水素化カーボン膜である。この膜は、通常的环境下でのCSS耐久性には優れているが、高温高湿下では、その原因は不明であるが性能が落ちる。しかし、カーボン中に窒素を含有させる、或いは、水素化カーボン中に窒素を含有させると、高温高湿下でのCSS耐久性が向上する。この原因の詳細は明らかではないが、保護膜表面の窒素と潤滑層との相互作用が強まることによるものと推定される。

【0010】しかしながら、保護膜の全膜厚に均等に窒素を混合させた場合、CSS耐久性の向上に最も効果のある窒素濃度の範囲では、膜全体の強度が不足する。これは窒素の濃度を増すに従って、膜の弾性率が低下するためと推定される。このため、かえってCSS耐久性が低下する結果となる。

【0011】本発明においては、窒素化保護膜のCSS耐久性を最も効率的に発揮させるべく、保護膜の表面側の層のみに窒素を、そのCSS耐久性の向上に有効な範囲内で存在させ、保護膜の基板側の層では、膜強度の低下を引き起こす窒素濃度を少なく或いはゼロとする。これにより、保護膜の強度を高く維持した上で、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても優れたCSS耐久性を示す磁気記録媒体が提供される。

【0012】本発明の磁気記録媒体においては、CSS

耐久性の面から、保護膜の表面側の層の窒素濃度が4～30原子%であり、基板側の層の窒素濃度が0～4原子%であることが好ましい。また、膜特性の面から保護膜の表面側の層の酸素濃度が5原子%以下であることが好ましい。

【0013】本発明において、カーボン質保護膜中に窒素を混入させる方法としては、保護膜をスパッタリングにより形成するに当り、スパッタガス（通常はArのような不活性ガスを用いる。）中に窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、アンモニアガス等の窒素含有ガスを導入する方法、或いは、空気のような窒素ガス含有の混合ガスを導入する方法が挙げられる。また、予め窒素を含有させたカーボンターゲットを用いることもできる。これらのうち安価で毒性がなく、可燃性もない窒素ガスを用いる方法が工業上有利である。

【0014】なお、窒素化カーボン膜の形成に当っては、スパッタガス中に水素ガスや炭化水素ガスを同時に混入させることにより、水素化かつ窒素化したカーボン膜を形成することもできる。また、窒素ガス含有の混合ガスとして空気を用いることで、窒素化かつ酸化したカーボン膜を、更に水素ガスを混入することで窒素化、水素化かつ酸化したカーボン膜を形成することができる。

【0015】これらの場合、スパッタガス中の空気の濃度が高くなると形成されるカーボン膜中の酸素濃度も高くなるが、膜中の酸素濃度が高くなりすぎると膜の特性が劣化する。よって、スパッタガス中の空気濃度は、形成されるカーボン膜の表面側の層の酸素濃度が7原子%以下、好ましくは1～5原子%となるように定めるのが望ましい。

【0016】本発明においては、保護膜としてこのような窒素化カーボン膜を形成するに当り、保護膜の厚さ方向で窒素濃度が異なり、保護膜の表面側の層の窒素濃度が、保護膜の基板側の層（磁性層上に直接保護膜を形成する場合には、磁性層との界面側の層）の窒素濃度よりも高い窒素化カーボン膜を形成する。

【0017】このように窒素濃度を保護膜の表面側と基板側とで変化させる方法としては、カーボン膜をスパッタリング法で形成するに当り、スパッタガスの雰囲気分離可能な2つ以上のチャンバーにそれぞれカーボンターゲットを設置し、各チャンバー内のスパッタガスの窒素含有量を変え、窒素濃度の低いスパッタガス雰囲気ですパッタした後、窒素濃度の高いスパッタガス雰囲気ですパッタするように、基板を順次の次のチャンバーに移動させる。

【0018】この場合、真空状態を破らない連続真空状態で、低濃度窒素化カーボン膜と高濃度窒素化カーボン膜とを積層形成することが2層間付着性を良好に保つ上で好ましい。また、2つのチャンバー間の分離は完全でなくとも良く、この場合には、窒素濃度が膜の厚さ方向に連続的に変化する窒素化カーボン膜が形成される。

5

【0019】なお、チャンバー間を移動させる他、バルブの切り換えにより、一つのチャンバー内において、窒素濃度の低いスパッタガスを送給した後、窒素濃度の高いスパッタガスを送給することによっても、係る保護膜を形成することができる。

【0020】このようにして形成される保護膜の表面側の層の窒素濃度は、Auger電子分光装置による表面窒素濃度の測定値で4～30原子%の範囲、特に5～20原子%の範囲であることが好ましい。この窒素濃度が4原子%未満であると、窒素混入による耐久性改善の効果が顕著ではなく、また、30原子%より多い場合は保護膜が脆くなり、耐久性がかえって低下する。

【0021】一方、保護膜の基板側の層の窒素濃度は、保護膜の強度の面から0～4原子%であることが好ましい。

【0022】本発明においては、特に、保護膜は、窒素濃度0～4原子%の窒素化カーボン膜を厚さ100～200Åに形成した後、窒素濃度4～30原子%の窒素化カーボン膜を厚さ50～150Åに形成し、合計で150～300Å程度の保護膜を形成するのが好ましい。

【0023】また、上記の保護膜の表面には本発明の第二の特徴である潤滑層を形成する。潤滑層としては、パーフルオロポリエーテル潤滑剤に対して、重量比0.01から1.0、好ましくは重量比0.01～0.5、特に好ましくは重量比0.01～0.3の間の比率でポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤が用いられる。

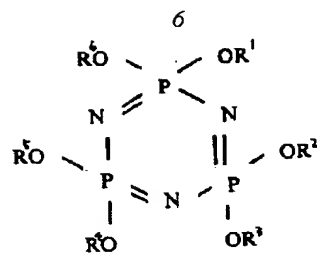
【0024】パーフルオロポリエーテル潤滑剤としては、パーフルオロポリエーテル系分子骨格を有するものであれば特に限定されないが、例えば(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-骨格、-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-骨格、あるいは-(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>q</sub>-骨格等が挙げられる。(上記式中m, n, p, qは1以上の整数を示す。通常m, n, p, qとしては5～50程度のものが用いられる。)

【0025】これらの分子量としては、500以上が好ましく、特に600～8000程度のものが好適である。また、パーフルオロポリエーテル系分子骨格に、更に分岐鎖状または直鎖状の飽和または不飽和の高級脂肪族炭化水素鎖、芳香族基やヘテロ原子を含む高級脂肪族炭化水素鎖等が結合したものをを用いることもできる。

【0026】ポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤は、下記構造式を持つ化合物の中から選択される。

【0027】

【化3】



【0028】式中、OR<sup>1</sup>～OR<sup>6</sup>は各々独立に、フッ化フェノキシ基、パーフルオロアルキルフェノキシ基、もしくはパーフルオロポリアルキルエーテルフェノキシ基を示す。好ましくは、OR<sup>1</sup>～OR<sup>6</sup>は各々独立に、フッ化フェノキシ基あるいはパーフルオロアルキルフェノキシ基であり、特に好ましくは、フッ化フェノキシ基10～50モル%に対し、パーフルオロアルキルフェノキシ基90～10モル%の範囲から選ばれる。

【0029】なお、フッ化フェノキシ基、パーフルオロアルキルフェノキシ基、パーフルオロポリアルキルエーテルフェノキシ基とは、それぞれ、フッ素基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基によって1から5置換されたフェノキシ基を示す。フッ化フェノキシ基としては、p-フッ化フェノキシ基が好ましく、パーフルオロアルキルフェノキシ基としてはm-パーフルオロアルキルフェノキシ基が好ましい。

【0030】本発明に係わる特に望ましいポリフェノキシシクロトリホスファゼンとしては、ビス(4-フルオロフェノキシ)-テトラキス(3-トリフルオロメチルフェノキシ)シクロホスファゼンが挙げられる。

【0031】これらの潤滑剤の塗布は、通常、パーフルオロポリエーテル潤滑剤とポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤とを溶解した溶液、あるいはそれぞれの溶液に保護膜形成後の基板を浸漬することにより行われるが、基板表面に該溶液をしみこませたテープ等を荷重をかけて接触させて被膜を形成する方法、固体基板上でパッドを回転させながら添着させる方法、またはスプレー法などを用いてもよい。

【0032】塗布液の濃度は、滑剤化合物の種類により、また溶媒の種類により異なるが、通常、溶液中濃度として0.1～5g/リットルで用いられる。溶媒に関しては、パーフルオロポリエーテル潤滑剤、及びポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤の両方を容易に溶解するハイドロフルオロカーボン系の溶媒を用いることができる。潤滑層の膜厚は通常10～30Å程度である。また、潤滑剤と保護膜の親和力をたかめ、潤滑剤塗布後に40～200℃程度の熱処理等を施すことが望ましい。

【0033】なお、本発明における磁気記録媒体に用いる非磁性基板としては特に制限はなく、通常、無電解めっき法により形成したニッケル-リン層を設けたアルミニウム合金板が用いられるが、その他、銅、チタン等の金属基板、ガラス基板、セラミック基板、炭素質基板又

は樹脂基板を用いることもできる。

【0034】このような非磁性基板の表面には、下地層として通常の場合、クロムをスパッタリングにより形成する。このCr下地層の膜厚は通常50～2000Åの範囲とされる。

【0035】基板のCr下地層上に形成する強磁性金属薄膜よりなる磁性層は、無電解めっき、スパッタリング、蒸着等の方法によって形成される。この磁性層としては、Co-P、Co-Ni-P、Co-Ni-Cr、Co-Cr-Ta、Co-Ni-Pt、Co-Cr-Pt、Co-Cr-Pt-Ta系合金等の強磁性金属薄膜が形成され、その膜厚は通常300～700Å程度とされる。

【0036】本発明の磁気記録媒体は、保護膜表面の窒素と潤滑層の相互作用が強まることにより耐久性が改善される。特に、高速摺動に対する耐久性に優れているため、ヘッドの低浮上化が可能である。また、常温常湿、高温高湿条件下いずれにおいても優れた耐久性を有する。また、潤滑層として、パーフルオロポリエーテル潤滑剤にポリフェノキシシクロトリフオスファゼン潤滑剤を含有させることにより、パーフルオロポリエーテル潤滑剤の分解が抑制されるため、ヘッド汚れが抑制される。

#### 【0037】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例1

表面の平均粗さが50～60Åの直径3.5インチのアルミニウム合金製基板上に、スパッタリング法によりクロム下地層（厚さ400Å）、コバルト合金磁性層（厚さ500Å）を形成し、次に保護膜として、水素化カーボン膜を150Åの厚さに形成し、引き続き隣接した別チャンバー内で、水素化窒素化カーボン膜を50Åの厚さに形成した。水素化カーボン膜は5μbarのスパッタ圧力で、Arガスに9体積%の水素ガスを混合させた混合ガスをスパッタガスとして、カーボンターゲットを用いてスパッタリングすることにより形成した。窒素化水素化カーボン膜は同じく5μbarのスパッタ圧力で、Arガスに9体積%の水素ガス及び10体積%の窒素ガスを混合させた混合ガスをスパッタガスとして、カーボンターゲットを用いてスパッタリングすることにより形成した。

【0038】パーフルオロポリエーテル（アウジモント社製 Fomblin Z DOL（商品名））を1.25g/リットルを含むジヒドロデカフルオロペンタン（デュボン社製 Vertrel XF（商品名））溶

液と、ビス（4-フルオロフェノキシ）-テトラキス（3-トリフルオロメチルフェノキシ）シクロホスファゼン（ダウ・ケミカル社製 X-1P（商品名））を0.25g/リットル含むジヒドロデカフルオロペンタン（デュボン社製 Vertrel XF（商品名））を等量混合した溶液を用意した（パーフルオロポリエーテルに対するポリフェノキシホスファゼンの量0.2）。そして、浸漬法により窒素化水素化カーボン膜上に潤滑膜を形成した後、80℃で焼成処理を行い、膜厚約23Åの均一な膜を形成した。

【0039】得られたディスクについて、保護膜中の窒素量をオージェ電子分光法装置を用いて求めた。その結果、保護膜表面にはカーボンと窒素のみが検出され、感度を考慮して求めた窒素濃度は12原子%であった。そのまま、表面をArイオンでたたきながらエッチングし、深さ方向のプロファイルを求めたところ、窒素原子は磁性層界面では検出されなかった。

【0040】得られたディスクを用いてCSS試験を行った。ヘッドには押し付け圧力9.5gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiCスライダーの薄膜ヘッドを用いた。ディスクを3600rpmで3秒回転させた後、9秒間電源を切断する計12秒をCSS1サイクルとした。試験環境は常温常湿（25℃、40%）、及び高温高湿（32℃、80%）で試験サイクルはCSS20,000回とし、CSS20,000回後の摩擦係数を測定し、ヘッド汚れを観察した。この条件でのヘッドの浮上速度は6m/s以上である。結果を表1に示す。

【0041】実施例2  
実施例1において、混合溶液中のパーフルオロポリエーテルに対するポリフェノキシホスファゼンの量を0.1とした以外は共通とした。CSS試験の結果を表1に示す。

#### 【0042】比較例1

実施例1と同様の窒素化水素化カーボン膜上に、実施例1と同じパーフルオロポリエーテルを1リットルあたり1.5g含有するパーフルオロオクタン（3M社製 PF5080（商品名））溶液を用い、浸漬法により膜を形成した後、80℃で焼成処理を行い、膜厚約23Åの均一な膜を形成した。CSS試験の結果を表1に示す。

#### 【0043】比較例2

保護膜を水素化カーボン膜のみ（厚さ200Å）で形成した以外は実施例1と同様に潤滑剤の膜を形成した（膜厚約23Å）。実施例1と同様オージェ電子分光装置を用いて、保護膜表面の窒素量を求めたところ、窒素原子は検出されなかった。CSS試験の結果を表1に示す。

#### 【0044】

【表1】

9  
表1

10

	Z-DOLに 対する X-1P比	常温常湿		高温多湿	
		摩擦係数	ヘッド汚れ	摩擦係数	ヘッド汚れ
実施例1	0.2	0.26	なし	0.46	なし
実施例2	0.1	0.28	なし	—	—
比較例1	0	0.56	あり	HC	—
比較例2	0.2	0.64	あり	1.25(LW)	あり

HC: ヘッドクラッシュ

LW: 軽い摩耗痕あり

—: 観察されず

## 【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁気記録媒体によれば、厚み方向で濃度勾配を有する窒素化カーボン保護膜と、この保護膜上に設けたパーフルオロポ

リエーテルをポリフェノキシシクロホスファゼンを含有する潤滑層を有することにより、高速摺動に対する耐久性の改善、特に高温高湿の状況下でのCSS耐久性の改善及びヘッド汚れ抑制が可能となる効果を有する。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

FI

// C10N 40:18

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the thin film magnetic-recording medium in which not only anticipated-use conditions but the endurance which was excellent under the degree condition of high-humidity/temperature is shown with respect to a magnetic-recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] Usually, by plating, vacuum evaporation, or the sputtering method, on a nonmagnetic substrate, the thin film type magnetic-recording medium which is the typical example of the magnetic-recording medium of high recording density used by the information industry etc. adheres, and a magnetic metal or its alloy is manufactured. Since the magnetic head and a magnetic-recording medium carry out contact sliding at high speed at the time of actual use, a wear injury is received or degradation of magnetic properties is caused.

[0003] As a method of easing such reduction, by preparing a protective coat and a lubricating layer on a magnetic layer,

\*/dynamical friction in the case of contact sliding are reduced as much as possible, and raising abrasion resistance is proposed.

[0004] Conventionally, as a protective coat, carbonaceous films, such as a carbon film and a hydrogenation carbon film, the oxide film, the nitride film, the boride film, etc. are used. As a lubricating layer, generally, the perfluoro polyether compound which is a fluid lubrication agent is applied to a magnetic-disk front face, and is used. Moreover, although the magnetic-recording medium which used the lubricant which contains cyclo force FAZEN lubricant in \*\*\*\*\* No. 504643 [ six to ], and contains a perfluoro ether oil and cyclo force FAZEN lubricant in JP,8-83423,A was indicated, neither was enough in the improvement of endurance to a low flying height head.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The rotation acceleration of the disk media is quickly carried out from a idle state at the time of real use of a magnetic-recording medium, buoyancy is given to a surfacing head slider in connection with this, and a head surfaces. If a power supply is disconnected after use, the motor made to rotate disk media will stop and a head and a medium will cause contact physically. The examination which is made to cause such operation and investigates endurance is called contact start stop test (it abbreviates to a "CSS test" below.). In this CSS test, by the conventional magnetic-recording medium, coefficient of friction increases as the number of times of CSS is piled up, an injury is not done on the surface of a medium by wear, buoyancy does not work to a head slider by a certain cause, but it slides also in high-speed rotation, and there is a problem of producing the phenomenon of the head crash which a head and a medium destroy.

[0006] Moreover, recently, a CSS test is performed in the state of high-humidity/temperature, and evaluating the property is performed. Generally, CSS of a high-humidity/temperature state has a load larger than CSS in the usual room temperature and normal-relative-humidity environment to a head or a medium, for example, the so-called adsorbed state which a head stretches and attaches to disk media occurs, or it is produced by the number of times of CSS with generating of wear earlier than the usual environment. Although it is possible to thicken lubricating film in order to suppress wear in heat-and-high-humidity environment, in this case, a meniscus is formed between a head and a DIKUSU medium, and there is fault of becoming easy to generate adsorption.

[0007] It is made in order that this invention may solve the above-mentioned trouble, and the steep increase in coefficient of friction is prevented not only the bottom of an anticipated-use condition but under the degree condition of high-humidity/temperature, and it aims at offering the magnetic-recording medium which is equal to use of the moon for years irrespective of an operating environment.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention person's inquiring wholeheartedly, by using a specific protective coat and specific lubricant, it found out that the above-mentioned purpose could be attained and this invention was reached. In the magnetic record medium with which it comes to form a protective coat on this ferromagnetic metal thin film while, as for the summary of this invention, a ferromagnetic metal thin film is formed on a nonmagnetic substrate namely, this protective coat Are a carbon film containing nitrogen and the nitrogen concentration in this protective coat differs in the thickness direction of a protective coat. It is characterized by the nitrogen concentration of the layer by the side of a front face being higher than the nitrogen concentration of the layer by the side of a substrate. And it consists in the magnetic-recording medium characterized by containing poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant by the ratio between the weight ratios 0.01-1.0 in this lubricating



layer in addition to perfluoro polyether lubricant.

[0009]

[Embodiments of the Invention] First, the protective coat which is the first feature of this invention is explained. Now, generally a pure carbon film or a hydrogenation carbon film is used as a protective coat. Although this film is excellent in the CSS endurance under the usual environment, although the cause is unknown, a performance falls under high-humidity/temperature. However, nitrogen is made to contain in carbon, or if nitrogen is made to contain in hydrogenation carbon, the CSS endurance under high-humidity/temperature will improve. Although the detail of this cause is not clear, what is depended on the interaction of the nitrogen on the front face of a protective coat and a lubricating layer becoming strong is presumed.

[0010] However, when all the thickness of a protective coat is made to mix nitrogen equally, the intensity of the whole film runs short in the range of the nitrogen concentration which has an effect in improvement in CSS endurance most. This is presumed for a membranous elastic modulus to fall as the concentration of nitrogen is increased. For this reason, a result to which CSS endurance falls on the contrary is brought.

[0011] In this invention, that the CSS endurance of a nitrogen-ized protective coat should be demonstrated most efficiently, nitrogen is made to exist only in the layer by the side of the front face of a protective coat within limits effective in improvement in the CSS endurance, and let nitrogen concentration which causes the fall of film intensity be zero few in the layer by the side of the substrate of a protective coat. The magnetic-recording medium in which the CSS endurance which was excellent by this not only the bottom of an anticipated-use condition but under the degree condition of high-humidity/temperature after maintaining the intensity of a protective coat highly is shown is offered.

[0012] In the magnetic-recording medium of this invention, it is desirable that the nitrogen concentration of the layer by the side of the front face of a protective coat is four to 30 atom %, and the nitrogen concentration of the layer by the side of a substrate is zero to 4 atom % from the field of CSS endurance. Moreover, it is desirable that the oxygen density of the layer by the side of the front face of the field of a film property to a protective coat is below pentatomic %.

[0013] In this invention, the method of introducing nitrogen content gas, such as nitrogen gas, nitrogen-monoxide gas, nitrogen-dioxide gas, and ammonia gas, into spatter gas (inert gas usually like Ar being used.) or the method of introducing the mixed gas of nitrogen gas content like air is mentioned in forming a protective coat by sputtering as a method of making nitrogen mixing into the nature protective coat of carbon. Moreover, the carbon target which made nitrogen contain beforehand can also be used. It is [ among these ] cheap and the method using the nitrogen gas which there is no toxicity and an inflammability does not have, either is advantageous on industry.

[0014] In addition, in formation of a nitrogen-ized carbon film, hydrogenation and the nitrogen-ized carbon film can also be formed by making hydrogen gas and hydrocarbon gas mix simultaneously into spatter gas. Moreover, nitrogen-izing and the carbon film which hydrogenated and oxidized can be formed by mixing hydrogen gas for nitrogen-izing and the oxidized carbon film further by using air as mixed gas of nitrogen gas content.

[0015] Although the oxygen density in the carbon film which will be formed if the concentration of the air in spatter gas becomes high in these cases also becomes high, if the oxygen density in a film becomes high too much, a membranous property will deteriorate. Therefore, as for the air concentration in spatter gas, it is desirable for the oxygen density of the layer by the side of the front face of the carbon film formed to determine that it becomes 1 - pentatomic % preferably below 7 atom %.

[0016] In this invention, in forming such a nitrogen-ized carbon film as a protective coat, nitrogen concentration differs in the thickness direction of a protective coat, and the nitrogen concentration of the layer by the side of the front face of a protective coat forms a nitrogen-ized carbon film higher than the nitrogen concentration of the layer by the side of the substrate of a protective coat (it is a layer by the side of an interface with a magnetic layer when forming a direct protective coat on a magnetic layer).

[0017] thus, as a method of making it changing by the front-face [ of a protective coat ], and substrate side, nitrogen concentration A carbon target is installed in two or more chambers which can separate the atmosphere of spatter gas in forming a carbon film by the sputtering method, respectively. After changing the nitrogen content of the spatter gas in each chamber and carrying out a spatter in the low spatter gas atmosphere of nitrogen concentration, a substrate is moved to the sequential following chamber so that a spatter may be carried out in spatter gas atmosphere where nitrogen concentration is high.

[0018] In this case, it is desirable when carrying out laminating formation of a low concentration nitrogen-ized carbon film and the high concentration nitrogen-ized carbon film keeps the adhesion between two-layer good by the continuation vacua which does not break a vacua. Moreover, the separation between two chambers hopes that it is not perfect, and the nitrogen-ized carbon film which changes continuously [ nitrogen concentration ] in the membranous thickness direction in this case is formed.

[0019] In addition, between chambers is moved, and also by switch of a bulb, after feeding spatter gas with low nitrogen concentration in one chamber, the starting protective coat can be formed by feeding spatter gas with high nitrogen concentration.

[0020] Thus, as for the nitrogen concentration of the layer by the side of the front face of the protective coat formed, it is especially desirable the range of 4 - 30 atom % and that it is the range of 5 - 20 atom % at the measured value of the surface nitrogen concentration by Auger electron-spectroscopy equipment. When there are more effects of an endurance improvement according that this nitrogen concentration is under 4 atom % to nitrogen mixing notably than 30 atom %, a protective coat becomes weak, and endurance falls on the contrary.

[0021] On the other hand, as for the nitrogen concentration of the layer by the side of the substrate of a protective coat, it is desirable that it is zero to 4 atom % from the field of the intensity of a protective coat.

[0022] In this invention, after especially a protective coat forms the nitrogen-ized carbon film of the nitrogen concentration 0 - 4 atom % in 100-200Å in thickness, it is desirable to form the nitrogen-ized carbon film of the nitrogen concentration 4 - 30 atom

% in 50-150Å in thickness, and to form an about 150-300Å protective coat in total.

[0023] Moreover, the lubricating layer which is the second feature of this invention is formed in the front face of the above-mentioned protective coat as a lubricating layer -- perfluoro polyether lubricant -- receiving -- the weight ratios 0.01-1.0 -- desirable -- the weight ratio 0.01 to 0.5 -- poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant is especially used by the ratio between the weight ratios 0.01-0.3 preferably

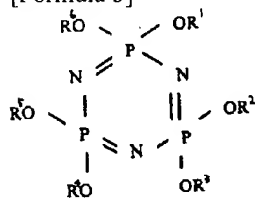
[0024] Although it will not be limited as perfluoro polyether lubricant especially if it has a perfluoro polyether system molecule skeleton, it is  $m(\text{CF}_2\text{O})_n$ , for example  $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p$  - A skeleton or  $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q$  - A skeleton etc. is mentioned. (One or more integers are shown by the inside m, n, p, and q of the above-mentioned formula.) Usually, about five to 50 thing is used as m, n, p, and q.

[0025] As such molecular weight, 500 or more are desirable and what is 600 to about 8000 is especially suitable. Moreover, what the saturation of the shape of branched-chain or a straight chain or the high-class aliphatic hydrocarbon chain of an unsaturation, the high-class aliphatic hydrocarbon chain containing an aromatic machine or a hetero atom, etc. combined with the perfluoro polyether system molecule skeleton further can also be used.

[0026] Poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant is chosen from compounds with the following structure expression.

[0027]

[Formula 3]



[0028] OR1-OR6 show a fluoride phenoxy machine, a perfluoro alkyl phenoxy machine, or a perfluoro poly alkyl ether phenoxy machine independently respectively among a formula. Respectively, independently, OR1-OR6 are a fluoride phenoxy machine or a perfluoro alkyl phenoxy machine, and they are especially chosen from the perfluoro alkyl phenoxy machine 90-10-mol % range of % to fluoride phenoxy machine 10-50-mol % preferably.

[0029] In addition, a fluoride phenoxy machine, a perfluoro alkyl phenoxy machine, and a perfluoro poly alkyl ether phenoxy machine show the phenoxy machine carried out from 1 by 5 \*\*\*\*s of a fluorine machine, a perfluoro alkyl group, and perfluoro alkoxyl groups, respectively. As a fluoride phenoxy machine, p-fluoride phenoxy machine is desirable and m-perfluoro alkyl phenoxy machine is desirable as a perfluoro alkyl phenoxy machine.

[0030] As especially desirable poly phenoxy-cyclotriphosphazene concerning this invention, screw (4-fluoro phenoxy)-tetrakis (3-trifluoromethyl phenoxy) cyclo phosphazene is mentioned.

[0031] Although the application of these lubricant is performed by usually flooding the substrate after protective coat formation with the solution which dissolved perfluoro polyether lubricant and poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant, or each solution, you may use the method of making it install, rotating a pad on the method of applying a load, contacting the tape which infiltrated this solution into the substrate front face, and forming a coat, and a solid-state substrate, or a spray method.

[0032] Although the concentration of application liquid changes with kinds of solvent again, it is usually used by 1. in 0.1-5g /as concentration in a solution according to the kind of lubricant compound. About a solvent, the solvent of a hydro fluorocarbon system which dissolves easily both perfluoro polyether lubricant and poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant can be used. The thickness of a lubricating layer is usually about 10-30Å. Moreover, in order to heighten the affinity of lubricant and a protective coat, it is desirable to perform heat treatment of about 40-200 degrees C etc. after lubricous agent application.

[0033] In addition, there is especially no limit as a nonmagnetic substrate used for the magnetic-recording medium in this invention, and although the aluminium alloy board which usually prepared the nickel-Lynn layer formed by the electroless-plating method is used, metal substrates, such as copper and titanium, a glass substrate, a ceramic substrate, a carbonaceous substrate, or a resin substrate can also be used.

[0034] In the usual case, chromium is formed in the front face of such a nonmagnetic substrate by sputtering as a ground layer. Usually let thickness of this Cr ground layer be the range of 50-2000Å.

[0035] The magnetic layer which consists of a ferromagnetic metal thin film formed on Cr ground layer of a substrate is formed by methods, such as electroless plating, sputtering, and vacuum evaporation. As this magnetic layer, ferromagnetic metal thin films, such as Co-P, Co-nickel-P, Co-nickel-Cr, Co-Cr-Ta, Co-nickel-Pt, Co-Cr-Pt, and a Co-Cr-Pt-Ta system alloy, are formed, and the thickness is usually made into about 300-700Å.

[0036] As for the magnetic-recording medium of this invention, endurance is improved when the nitrogen on the front face of a protective coat and the interaction of a lubricating layer become strong. Since it excels in the endurance over high-speed sliding especially, the reduction in surfacing of a head is possible. Moreover, it has the endurance which was excellent also in any under ordinary temperature normal relative humidity and the high-humidity/temperature condition. Moreover, since disassembly of perfluoro polyether lubricant is suppressed by making perfluoro polyether lubricant contain poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant as a lubricating layer, head dirt is suppressed.

[0037]

[Example] Next, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited by the following

examples unless the summary is exceeded.

On the substrate made from an aluminium alloy which is the diameter of 3.5 inches which is 50-60A, the chromium ground layer (400A in thickness) and the cobalt alloy magnetic layer (500A in thickness) were formed by the sputtering method, and next, as a protective coat, the average of roughness height of example 1 front face formed the hydrogenation carbon film in the thickness of 150A, and formed the hydrogenation nitrogen-ized carbon film in the thickness of 50A within another chamber which adjoined succeedingly. A hydrogenation carbon film is the spatter pressure of 5microbar, and was formed by carrying out sputtering using a carbon target by making into spatter gas the mixed gas which made Ar gas mix the hydrogen gas of 9 volume %. Similarly nitrogen-ized hydrogenation carbon is the spatter pressure of 5microbar, and was formed by carrying out sputtering using a carbon target by making into spatter gas the mixed gas which made Ar gas mix the hydrogen gas of 9 volume %, and the nitrogen gas of 10 volume %.

[0038] The dihydrodeca fluoro pentane (Du Pont Vertrel XF (tradename)) solution which contains a perfluoro polyether FomblinZ<sub>1</sub> by AUSIMONT K.K. ] DOL (tradename)) in 1.25g/l., The solution which carried out equivalent mixture of the dihydrodeca fluoro pentane (Du Pont Vertrel XF (tradename)) which contains 0.25g ( by the Dow Chemical Co. X-1 P (tradename)) /of screw (4-fluoro phenoxy)-tetrakis (3-trifluoromethyl phenoxy) cyclo phosphazene 1. was prepared (amount 0.2 of the poly phenoxy phosphazene to a perfluoro polyether). And after forming lubricating film on a nitrogen-ized hydrogenation carbon film by dip coating, baking processing was performed at 80 degrees C, and the uniform film of about 23A of thickness was formed.

[0039] About the obtained disk, the nitrogen volume in a protective coat was calculated using Auger-electron-spectroscopy equipment. Consequently, the nitrogen concentration for which only carbon and nitrogen were detected and the protective coat front face was asked in consideration of sensitivity was 12 atom %. When it \*\*\*\*\*ed then, striking a front face with Ar ion and having been asked for the profile of the depth direction, the nitrogen atom was not detected by the magnetic layer interface.

[0040] The CSS examination was performed using the obtained disk. It pushed against the head and the thin film head of an aluminum2O6 and a TiC slider with a pressure of 9.5g was used. After rotating a disk for 3 seconds by 3600rpm, a total of 12 seconds which disconnects a power supply for 9 seconds were set to 1 cycle CSS. The test atmosphere set the examination cycle to 20,000 CSS with ordinary temperature normal relative humidity (25 degrees C, 40%) and high-humidity/temperature (32 degrees C, 80%), measured coefficient of friction after 20,000 CSS, and observed head dirt. The rise rate of the head in this condition is 6 or more m/s. A result is shown in Table 1.

[0041] In example 2 example 1, it was presupposed except having set the amount of the poly phenoxy phosphazene to the perfluoro polyether in a mixed solution to 0.1 that it is common. The result of a CSS examination is shown in Table 1.

[0042] After forming a film by dip coating using the perfluoro octane ( PF5080 (tradename) by 3 M company) solution containing the 1.5g per l. of the same perfluoro polyethers as an example 1 on the same nitrogen-ized hydrogenation carbon film as example of comparison 1 example 1, baking processing was performed at 80 degrees C, and the uniform film of about 23A of thickness was formed. The result of a CSS examination is shown in Table 1.

[0043] The film of lubricant was formed like the example 1 except only the hydrogenation carbon film having formed example of comparison 2 protective coat by (200A in thickness) (about 23A of thickness). The nitrogen atom was not detected when the nitrogen volume on the front face of a protective coat was calculated using Auger electron-spectroscopy equipment like the example 1. The result of a CSS examination is shown in Table 1.

[0044]

[Table 1]

表 1

	Z-DOLに 対する X-1P比	常温常湿		高温多湿	
		摩擦係数	ヘッド汚れ	摩擦係数	ヘッド汚れ
実施例 1	0.2	0.26	なし	0.46	なし
実施例 2	0.1	0.28	なし	—	—
比較例 1	0	0.56	あり	HC	—
比較例 2	0.2	0.64	あり	1.25(LW)	あり

HC: ヘッドクラッシュ

LW: 軽い摩擦値あり

—: 観測されず

[0045]

[Effect of the Invention] As having explained above, according to the magnetic-recording medium of this invention, it has the effect the improvement of endurance to high-speed sliding especially an improvement of the CSS endurance under the situation of high-humidity/temperature, and whose head dirt suppression are attained by having the lubricating layer which contains poly phenoxy-cyclo phosphazene for the perfluoro polyether prepared on the nitrogen-ized carbon protective coat film which has a concentration gradient in the thickness direction, and this protective coat.

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

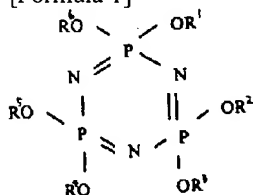
[Claim 1] In the magnetic record medium with which it comes to form a ferromagnetic metal thin film, a protective coat, and a lubricating layer one by one at least on a nonmagnetic substrate this protective coat It is a carbon film containing nitrogen, the nitrogen concentration in this protective coat differs in the thickness direction of a protective coat, and the nitrogen concentration of the layer by the side of a front face is higher than the nitrogen concentration of the layer by the side of a substrate. and this lubricating layer Perfluoro polyether lubricant, the magnetic-recording medium characterized by reaching, on the other hand containing the poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant of the weight ratios 0.01-1.0.

[Claim 2] The magnetic-recording medium according to claim 1 characterized by for the nitrogen concentration of the layer by the side of the front face of a protective coat being four to 30 atom %, and the nitrogen concentration of the layer by the side of a substrate being zero to 4 atom %.

[Claim 3] The magnetic-recording medium according to claim 2 characterized by the oxygen density of the layer by the side of the front face of a protective coat being below 7 atom %.

[Claim 4] The magnetic-recording medium according to claim 1 to 3 by which poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant is characterized by what is expressed with the following general formula.

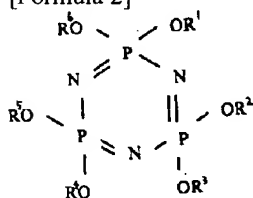
[Formula 1]



(OR1-OR6 show a fluoride phenoxy machine, a perfluoro alkyl phenoxy machine, or a perfluoro poly alkyl ether phenoxy machine independently respectively among a formula.)

[Claim 5] The magnetic-recording medium according to claim 4 by which poly phenoxy-cyclo TORIFOSUFAZEN lubricant is characterized by what is expressed with the following general formula.

[Formula 2]



(Among a formula, respectively, independently, OR1-OR6 express a fluoride phenoxy machine or a perfluoro alkyl phenoxy machine, and they are chosen from the perfluoro alkyl phenoxy machine 90-10-mol range of % to fluoride phenoxy machine 10-50-mol %.)

[Claim 6] It is the manufacture method of a magnetic-recording medium to either of the claims 1-5 characterized by heating in 40-200 degrees C after lubricating layer formation.

---

[Translation done.]